

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 984 313**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **11 62083**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 07 C 29/32 (2013.01), B 01 J 27/18**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 20.12.11.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 21.06.13 Bulletin 13/25.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *RHODIA OPERATIONS Société par  
actions simplifiée — FR.*

⑦② Inventeur(s) : BELLIERE BACCA VIRGINIE, MOR-  
VAN DIDIER, BAUSSARON LOIC, BOCQUENET  
GERALD, JACQUOT ROLAND, MARION PHILIPPE,  
KUBO JUN et YOSHIOKA TETSUYA.

⑦③ Titulaire(s) : *RHODIA OPERATIONS Société par  
actions simplifiée.*

⑦④ Mandataire(s) : *CABINET LAVOIX Société par actions  
simplifiée.*

⑫④ PROCEDE DE PREPARATION D'UN MELANGE D'ALCOOLS.

⑫⑤ La présente invention concerne un procédé de prépa-  
ration d'un mélange (M) comprenant au moins un alcool  
(Aj), ledit procédé comprenant une réaction d'oligomérisa-  
tion en phase gaz d'au moins un alcool (Ai), réalisée en pré-  
sence d'hydrogène, et d'un catalyseur solide acido-basique  
dopé par un ou plusieurs métaux, à une température supé-  
rieure ou égale à 50°C et strictement inférieure à 200°C.

FR 2 984 313 - A1



## Procédé de préparation d'un mélange d'alcools

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un mélange d'alcools.

5

Industriellement les alcools les plus importants sont l'éthanol, le 1-propanol, le n-butanol, les alcools pour plastifiants présentant une chaîne alkyle en (C6-C11) et les alcools gras présentant une chaîne alkyle en (C12-C18) utilisés comme détergents. Ces différents alcools sont préparés à partir de ressources fossiles soit par voie oxo des oléfines, soit par le procédé Ziegler (oxydation de trialkylaluminium) (K. Ziegler *et al.*, Justus Liebig's Ann. Chem. 629 (1960) 1). Les alcools sont aussi utilisés comme solvants, diluants pour peinture (principalement les alcools légers présentant une chaîne alkyle en (C1-C6)), comme intermédiaires conduisant à des esters, mais également comme composés organiques, comme lubrifiants ou encore comme carburants.

10

15

La synthèse de ces alcools se fait souvent en plusieurs étapes et conduit à des mélanges d'alcools. Par exemple, les alcools présentant une chaîne alkyle en C6 sont synthétisés par co-dimérisation de butène et de propène puis convertis en un mélange d'aldéhydes par hydroformylation, avant d'être hydrogénés, pour finalement conduire à un mélange d'alcools présentant une chaîne alkyle en C6. Par exemple, le butanol est jusqu'à présent produit en grande majorité par le procédé d'hydroformylation du propylène un dérivé du pétrole (Wilkinson *et al.*, *Comprehensive Organometallic Chemistry, The synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds*, Pergamon Press 1981, 8). Le butanol peut aussi être obtenu par des procédés fermentaires revenus d'actualité avec la hausse des matières premières pétrolières. La fermentation acétobutylique plus connue sous le nom de fermentation ABE coproduit un mélange d'éthanol, d'acétone et de butanol dans un ratio pondéral voisin de 1/3/6. La bactérie source de la fermentation appartient à la famille des *clostridium acétobutylicum*.

20

25

30

Etant donné la diversité des alcools nécessaires à l'industrie chimique et la large gamme d'utilisation, il existe donc un besoin de mettre en place un procédé simplifié de formation d'alcools conduisant à de bons rendements et minimisant les mélanges. Il est aussi intéressant d'avoir un procédé flexible permettant d'utiliser de l'éthanol issu de matières renouvelables pour former des alcools plus lourds biosourcés.

35

La présente invention a pour but de fournir un procédé comprenant une simplification de l'étape de séparation des alcools formés.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé permettant d'obtenir un mélange d'alcools dépourvu de composés aromatiques, comme le xylène ou le benzène, et présentant un nombre restreint d'espèces choisies parmi les alcools insaturés tels que les alcools crotyliques (*cis* et *trans*), le buten-1-ol, les hexénols et les alcoologènes tels que le butanal, l'hexanal ou les crotonaldéhydes (*cis* et *trans*).

De plus, l'invention a pour but de fournir un procédé permettant une stabilisation du milieu réactionnel.

L'invention a également pour but de fournir un procédé permettant un gain énergétique important.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'alcools, et notamment de butanol, facile à mettre en œuvre et conduisant à un meilleur rendement global de la réaction.

De plus, l'invention a pour but de fournir un procédé permettant largement de limiter le traitement des flux. Ainsi, un des buts de l'invention est de fournir un procédé simplifié permettant un gain de place dédiée aux équipements, ainsi qu'un gain de temps et de facilité de mise en œuvre.

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation d'un mélange (M) comprenant au moins un alcool ( $A_j$ ), ledit procédé comprenant une réaction d'oligomérisation en phase gaz d'au moins un alcool ( $A_i$ ), réalisée en présence d'hydrogène, et d'un catalyseur solide acido-basique, dopé par un ou plusieurs métaux, à une température supérieure ou égale à 50 °C et strictement inférieure à 200 °C.

De préférence, la réaction est réalisée à une température comprise de 80 °C à 195 °C, en particulier de 100 °C à 195 °C, préférentiellement de 150 °C à 195 °C, très préférentiellement entre 170 °C et 195 °C et encore plus préférentiellement entre 180 °C et 195 °C.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « alcools ( $A_i$ ) » des alcools dont la chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée comprend  $n$  atomes de carbone, avec  $n$  représentant un entier compris de 1 à 10. Selon l'invention, le terme « alcools ( $A_i$ ) » englobe également le terme « alcools de départ ». Les « alcools ( $A_i$ ) » selon l'invention peuvent être par exemple : le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol, le pentanol, l'hexanol, l'heptanol, l'octanol, le nonanol ou le décanol. Les alcools ( $A_i$ ) désignent les alcools de départ avant l'étape d'oligomérisation.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « alcools ( $A_j$ ) » des alcools dont la chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, comprend  $m$  atomes de carbone,

avec m représentant un nombre entier compris de 2 à 20. Selon l'invention, le terme « alcools (A<sub>j</sub>) » englobe également le terme « alcools formés » ou encore « alcools valorisables ». Les « alcools (A<sub>j</sub>) » selon l'invention peuvent être par exemple l'éthanol, le propanol, le butanol, le pentanol, l'hexanol, l'heptanol, l'octanol, le décaneol, l'éthyl-2-butanol et l'éthyl-2-hexanol. Selon l'invention, le mélange (M) comprend du butanol.

Dans le cadre de l'invention, les alcools (A<sub>j</sub>) sont obtenus par oligomérisation d'un ou plusieurs alcools (A<sub>i</sub>).

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « oligomérisation d'un alcool », un processus de transformation d'un alcool monomère en un alcool oligomère. Selon l'invention, l'oligomérisation peut être par exemple une dimérisation.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, les expressions « compris de x à y » signifient que les bornes x et y sont incluses. Par exemple, « un nombre entier compris de 2 à 20 » signifie que le nombre entier est supérieur ou égal à 2 et inférieur ou égal à 20.

Préférentiellement, l'alcool (A<sub>i</sub>) est l'éthanol.

Selon un mode de réalisation particulier, l'oligomérisation est une dimérisation, préférentiellement une dimérisation d'éthanol. Dans ce mode de réalisation, le mélange (M) obtenu comprend du butanol.

Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un mélange (M) comprenant au moins un alcool (A<sub>j</sub>), ledit procédé comprenant une réaction de dimérisation d'éthanol en phase gaz, réalisée en présence d'hydrogène, et d'un catalyseur solide acido-basique, dopé par un ou plusieurs métaux, à une température supérieure ou égale à 50 °C et strictement inférieure à 200 °C.

Selon l'invention, l'(les) alcool(s) (A<sub>i</sub>) utilisé(s) peut(vent) être anhydre(s) ou aqueux. Si l'(es) alcool(s) (A<sub>i</sub>) utilisé(s) est(sont) aqueux, il(s) peut(vent) comprendre de 0,005 à 20% en poids d'eau par rapport au poids total d'alcool(s) (A<sub>i</sub>).

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « catalyseur solide acido-basique », un catalyseur solide acido-basique qui n'a pas été dopé. Le terme « catalyseur solide acido-basique » désigne également un « catalyseur solide acido-basique avant dopage » ou un « catalyseur solide acido-basique non dopé ».

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « catalyseur solide acido-basique dopé », un catalyseur solide acido-basique tel que défini ci-dessus, qui a été modifié par un agent dopant, tel qu'un ou plusieurs métaux. Ainsi, un catalyseur solide acido-basique dopé correspond à un catalyseur solide acido-basique tel que défini ci-dessus, qui a été dopé par un ou plusieurs métaux.

Selon un aspect de l'invention, le catalyseur solide acido-basique avant dopage peut être choisi dans le groupe constitué :

- des phosphates d'alcalinoterreux, notamment des phosphates de calcium tels que les phosphates tricalciques, les hydrogénophosphates ou les hydroxyapatites ;
- des hydrotalcites ;
- des zéolithes ; et
- des mélanges d'oxydes métalliques.

Ainsi, selon l'invention, le catalyseur solide acido-basique dopé peut être choisi dans le groupe constitué des phosphates d'alcalinoterreux dopés, des hydrotalcites dopées, des zéolithes dopées et des mélanges d'oxydes métalliques dopés.

Selon un mode de réalisation particulier, le catalyseur solide acido-basique avant dopage est un phosphate d'alcalinoterreux, choisi notamment parmi les phosphates de calcium tels que les phosphates tricalciques, les hydrogénophosphates ou les hydroxyapatites. De manière préférée, pour tous ces phosphates, il est possible d'utiliser ces sels avec la stoechiométrie  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ , ou  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ou ces mêmes sels non stoechiométriques, c'est-à-dire avec des ratios molaires Ca/P différents de leur formule brute, de façon à moduler l'acido-basicité de ceux-ci. En général, ces sels peuvent se trouver sous forme cristalline ou amorphe. Une partie ou la totalité des atomes de calcium peuvent être substitués par d'autres atomes d'alcalinoterreux sans que cela nuise aux performances du catalyseur final.

Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur solide acido-basique avant dopage est choisi parmi les hydrotalcites. Les hydrotalcites ou hydroxydes doubles lamellaires peuvent avoir une formule générale  $\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2(\text{A}^{n-}_{x/n})_y \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^{2+}$  étant un métal divalent et  $\text{M}^{3+}$  un métal trivalent ; A est soit  $\text{CO}_3^{2-}$  où  $n=2$ , soit  $\text{OH}^-$  où  $n=1$  ; x est compris de 0,66 à 0,1 et y est compris de 0 à 4. De manière préférée, le métal divalent est du magnésium et le métal trivalent de l'aluminium. Dans ce dernier cas, la formule brute peut être  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Selon l'invention, une modification du ratio  $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$  est

possible tout en gardant la structure hydrotalcite, ceci permet de moduler l'acido-basicité du support catalytique. Une autre façon de modifier l'acido-basicité de cette famille de supports peut être de substituer le métal divalent par un autre métal de valence identique, la même opération de substitution étant possible avec le métal trivalent.

5 Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur solide acido-basique avant dopage est choisi parmi les zéolithes. Selon l'invention, les zéolithes ne sont pas sous leur forme acide mais sous leur forme sodique, où une partie ou la totalité des ions sodium peuvent être échangés par d'autres alcalins ou alcalinoterreux (LiX, LiNaX, KX, X étant un anion par exemple un anion halogénure tel que le chlore). Ces catalyseurs peuvent être  
10 préparés par échange de cations à partir de zéolithes sous forme sodique et une solution contenant les cations à introduire sous forme d'un sel soluble dans l'eau, tels que des chlorures ou des nitrates.

Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur solide acido-basique avant dopage est choisi parmi les mélanges d'oxydes métalliques, notamment des mélanges binaires  
15 d'oxydes métalliques tels que ZnO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et SiO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et SiO<sub>2</sub>, MgO et SiO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>O et SiO<sub>2</sub> de façon à obtenir un support ayant des propriétés bi-fonctionnelles. Des mélanges ternaires d'oxydes métalliques peuvent également être utilisés, tels que MgO/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En fonction des conditions réactionnelles, le ratio des deux oxydes présents dans un mélange binaire peut être modifié en fonction des surfaces  
20 spécifiques et de la force des sites acides et basiques.

Selon un mode de réalisation particulier, le catalyseur solide acido-basique avant dopage est de type phosphate d'alcalinoterreux, notamment phosphate de calcium.

De préférence, le catalyseur solide acido-basique avant dopage est choisi parmi les  
25 hydroxyapatites de calcium. Dans ce cas, le catalyseur solide acido-basique dopé est choisi parmi les hydroxyapatites de calcium dopées.

En particulier, le ratio molaire (Ca+M)/P de l'hydroxyapatite de calcium avant dopage (avec Ca représentant le calcium, P le phosphore et M un métal) est compris de 1,5 à 2, de préférence de 1,5 à 1,8, et préférentiellement de 1,6 à 1,8. Selon l'invention, M peut  
30 représenter un métal, un oxyde de métal, ou un mélange de l'un d'entre eux, allant de 0,1 à 50% molaire de substitution du calcium, de préférence de 0,2 à 20% molaire, M étant préférentiellement choisi parmi Li, Na, K.

Selon un mode de réalisation, le catalyseur solide acido-basique est dopé par un ou  
35 plusieurs métaux de transition, plus préférentiellement par des métaux de transition choisis parmi les métaux Ni, Co, Cu, Pd, Pt, Rh ou Ru. Selon l'invention, les métaux

peuvent être utilisés seuls ou en mélange. De manière préférée, ledit catalyseur solide acido-basique est dopé par du nickel.

5 Selon l'invention, le dopage peut se faire par des méthodes connues de l'homme du métier, comme par co-précipitation lors de la synthèse du catalyseur ou par imprégnation sur le catalyseur solide acido-basique avant dopage, préférentiellement sur une hydroxyapatite déjà synthétisée, d'au moins un précurseur dudit agent dopant, préférentiellement dudit métal de transition. La teneur en agent dopant, préférentiellement en métal de transition, peut être adaptée par l'homme de métier mais elle est  
10 généralement comprise de 0,5 à 20% en poids, de préférence de 1 à 10% en poids, et préférentiellement de 1 à 5% en poids par rapport au poids du catalyseur solide dopé.

Selon l'invention, le catalyseur solide dopé peut être calciné et réduit au moins partiellement, pour obtenir, au moins en partie à la surface du catalyseur solide dopé, le  
15 métal de transition à un degré d'oxydation de zéro.

Selon un mode de réalisation particulier, lorsque le catalyseur est dopé par du nickel, calciné et réduit au moins partiellement, il présente au moins en partie à sa surface, le nickel à un degré d'oxydation de zéro.

20 Selon l'invention, la réaction d'oligomérisation, notamment de dimérisation, peut être réalisée à une pression comprise de 0,1 à 20 bar absolu ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ), de préférence de 0,3 à 15 bar absolu, préférentiellement de 0,5 à 10 bar absolu et plus préférentiellement de 1 à 5 bar absolu.

25 Dans la réaction d'oligomérisation, notamment de dimérisation, du procédé de l'invention, un ou plusieurs alcools ( $A_i$ ), notamment l'éthanol, peut(vent) être alimenté(s) en continu en phase vapeur. Le débit d'alcool(s) ( $A_i$ ) de ladite réaction peut être compris de 1 à 8 g d'alcool ( $A_i$ ), par heure et par g de catalyseur solide acido-basique dopé, de préférence de 1 à 6, préférentiellement de 1 à 5.

30 Selon l'invention, le ratio molaire entre l'hydrogène et l'(les) alcool(s) ( $A_i$ ) peut être compris de 0,5 à 10, de préférence de 1 à 8, et préférentiellement de 2 à 6. L'hydrogène utilisé pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention peut être employé sous forme pure ou diluée dans un gaz inerte, tel que l'azote. Dans le cas d'une dilution de  
35 l'hydrogène, la quantité d'hydrogène présent dans ledit gaz inerte est telle qu'elle représente de 10 à 99% en volume du mélange hydrogène/gaz inerte.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « productivité », la mesure de l'efficacité du procédé. La productivité selon l'invention correspond à la quantité d'un alcool ( $A_j$ ), notamment du butanol, produite par heure, pour un gramme de catalyseur utilisé dans le procédé.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « rendement », le rapport exprimé en pourcentage, entre la quantité obtenue de produit et la quantité théorique désirée.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « sélectivité », le nombre de moles d'alcool ( $A_i$ ), et notamment d'éthanol, transformées en produit désiré par rapport au nombre de moles d'alcool ( $A_i$ ), transformées.

Conformément au procédé selon l'invention la réaction d'oligomérisation, notamment de dimérisation en phase gaz, en présence d'hydrogène, peut être réalisée au moyen de tout réacteur, généralement connu de l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation, la réaction est avantageusement réalisée dans un réacteur à lit fixe tubulaire ou multitubulaire, fonctionnant en mode isotherme ou adiabatique. Elle peut encore être réalisée dans un réacteur échangeur enduit de catalyseur.

Selon l'invention, le catalyseur solide acido-basique dopé est préférentiellement immobilisé dans un réacteur sous forme de grains, d'extrudés ou supporté sur une mousse métallique.

Selon l'invention, le procédé consiste en une réaction d'oligomérisation d'au moins un alcool ( $A_i$ ) réalisée en présence d'hydrogène, ce qui permet une hydrogénation des produits issus de l'oligomérisation. Ainsi, le procédé selon l'invention permet avantageusement d'effectuer deux réactions successives en une seule étape, sans isolement des espèces intermédiaires. Le procédé selon l'invention permet donc avantageusement l'utilisation d'un seul équipement, à savoir un seul réacteur et un seul catalyseur, pour réaliser à la fois la réaction d'oligomérisation et d'hydrogénation en une seule étape.

Selon l'invention, à l'issue de la réaction, un mélange ( $M'$ ) est obtenu, comprenant au moins un alcool ( $A_j$ ).

Selon un mode de réalisation particulier, le procédé comprend une étape de condensation du mélange (M'), à l'issue de la réaction d'oligomérisation, afin d'obtenir le mélange (M), ledit mélange (M) comprenant au moins un alcool (Aj).

5 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « mélange (M') », un mélange issu de la réaction d'oligomérisation d'au moins un alcool (Ai) en phase gaz, en présence d'hydrogène. Le mélange (M') représente donc un mélange gazeux à la température de réaction.

10 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « mélange (M) » un mélange (M') qui a subi une étape de condensation à l'issue de la réaction. Le mélange (M) représente donc un mélange liquide.

15 Selon un mode de réalisation particulier, le mélange (M') obtenu à l'issue de la réaction d'oligomérisation en phase gaz, en présence d'hydrogène, peut être refroidi à une température comprise de 0°C à 100°C, afin de condenser le mélange (M') gazeux en un mélange (M) liquide.

Selon l'invention, le mélange (M) peut comprendre le reste d'alcool(s) (Ai) non converti(s), et notamment d'éthanol, de l'eau issue de la réaction et/ou provenant d'alcool(s) (Ai) neuf, et des alcools (Aj), notamment du butanol.

20 Selon un mode de réalisation particulier, le mélange (M) obtenu selon le procédé peut comprendre au moins 5% (en poids par rapport au poids total du mélange (M)) de butanol, de préférence au moins 8%, et préférentiellement au moins 10% de butanol.

25 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « alcool (Ai) neuf », l'alcool (Ai) utilisé comme réactif de départ dans la réaction d'oligomérisation.

Selon un mode de réalisation, le reste d'alcool(s) (Ai) non converti peut être recyclé.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « alcool (Ai) de recyclage », le reste d'alcool (Ai) non converti dans la réaction d'oligomérisation.

Selon l'invention, l'alcool (Ai) neuf diffère de l'alcool (Ai) de recyclage.

30 Conformément au procédé selon l'invention, ledit mélange (M) comprend préférentiellement plusieurs alcools (Aj) dont la chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, comprend m atomes de carbone, avec m représentant un nombre entier compris de 2 à 20. De manière préférée, ledit mélange (M) comprend au moins du butanol (m = 4). Selon  
35 un autre aspect de l'invention, le mélange (M) comprend, outre du butanol, d'autres alcools (Aj), dont la chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, comprend m atomes de carbone,

avec  $m$  représentant un nombre entier compris de 2 à 20. Plus particulièrement, le mélange (M) peut comprendre, outre le butanol, des alcools linéaires, tel que l'hexanol, le pentanol, l'heptanol, l'octanol ou le décanol, ou des alcools ramifiés tels que l'éthyl-2-butanol ou l'éthyl-2-hexanol.

5

Selon un aspect de l'invention, le procédé peut comprendre, à l'issue de la réaction d'oligomérisation, notamment de dimérisation, et de l'étape de condensation, des étapes successives de distillation pour séparer les différents alcools valorisables ( $A_j$ ) du mélange (M), ainsi que des étapes de recyclage d'alcool(s) ( $A_i$ ), notamment de l'éthanol.

10

Plus particulièrement, le mélange (M) contenant le reste d'alcool(s) ( $A_i$ ) non converti, notamment de l'éthanol, l'eau issue de la réaction et/ou provenant d'alcool(s) ( $A_i$ ) neuf(s), et les alcools valorisables, peuvent être séparés dans un ensemble de colonnes de distillation destinées à récupérer les alcools valorisables, éliminer l'eau issue de la réaction et l'eau issue d'alcool(s) ( $A_i$ ) neuf(s) (dans le cas où l'(les) alcool(s) ( $A_i$ ) utilisé(s) pour l'oligomérisation est(sont) aqueux) et éventuellement recycler l'(les) alcool(s) ( $A_i$ ) non converti(s) de la réaction, généralement sous leur forme azéotropique.

15

Selon l'invention, la réaction d'oligomérisation, et notamment de dimérisation, en présence d'hydrogène, peut être réalisée à pression atmosphérique ou sous pression.

20

Selon un mode de réalisation, dans le cas où la réaction est réalisée sous pression, le mélange (M) issu de la réaction peut être détendu à une pression permettant d'effectuer la séparation de l'azéotrope eau/alcool(s) ( $A_i$ ) et des alcools valorisables.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « mélange (M) détendu », un mélange (M) qui a été détendu à l'issue de la réaction d'oligomérisation, lorsque la réaction est réalisée sous pression.

25

Selon l'invention, le mélange (M), éventuellement détendu, issu du procédé, peut être dirigé vers un ensemble de deux colonnes de distillation désignées C1 et C2, imbriquées pour obtenir trois flux :

30

- F1 : l'azéotrope eau / alcool(s) ( $A_i$ ), et notamment l'azéotrope eau/éthanol, qui est recyclé ;
- F2 : l'eau issue d'alcool(s) ( $A_i$ ) neuf(s) ainsi que l'eau issue de la réaction ; et
- F3 : les alcools ( $A_j$ ), notamment le butanol.

35

Selon un mode de réalisation, les colonnes C1 et C2 peuvent être des colonnes à plateaux ou des colonnes à garnissage.

La présence de l'azéotrope eau / alcool(s) (Ai), et notamment de l'azéotrope eau/éthanol, rend difficile l'élimination de l'eau de réaction. Pour faciliter cette séparation, le phénomène de démixtion des mélanges alcool(s) (Aj) / eau peut être utilisé. Lors de la distillation pour obtenir les alcools (Aj) (F3) en pied et l'azéotrope eau / alcool(s) (Ai) (F1) en tête, une démixtion peut se produire pour générer deux phases liquides en équilibre, une phase riche en alcool(s) (Aj) et une phase riche en eau. Ce phénomène peut être utilisé pour faciliter la séparation de divers constituants.

L'alimentation peut être réalisée dans la colonne C1, à l'étage permettant d'optimiser les performances de l'ensemble.

Selon l'invention, un décanteur peut être installé en partie basse de la colonne C1, en dessous du plateau d'alimentation qui sépare ces deux phases liquides, ou le décanteur peut être installé à l'intérieur ou à l'extérieur de la colonne C1. La phase organique, riche en alcool(s) (Aj) peut être recyclée comme reflux interne de la colonne C1 et permet d'obtenir le mélange d'alcools (Aj) en pied de cette colonne C1. La phase aqueuse peut sortir de la colonne C1 et être envoyée vers une colonne C2 qui peut être une colonne de séparation à reflux ou un simple stripeur. Cette colonne C2, peut être rebouillie et peut permettre d'obtenir en pied un flux d'eau exempt d'alcools (Ai) et (Aj), et notamment exempt d'éthanol et de butanol.

Selon l'invention, le distillat de la colonne C2 peut être préférentiellement sous forme vapeur, cette colonne fonctionnant à la même pression que la colonne C1. La phase vapeur de cette colonne C2 peut être renvoyée vers la colonne C1, préférentiellement à l'étage au-dessus de l'étage du décanteur liquide / liquide. La tête de la colonne C1 est classique et peut comprendre un condenseur permettant d'obtenir le reflux nécessaire à la séparation. L'azéotrope eau / alcool(s) (Ai) (F1), et notamment l'azéotrope eau/éthanol, peut alors être obtenu en tête. Il peut être obtenu en phase vapeur ou en phase liquide. S'il est obtenu en phase vapeur, cela évite d'avoir à le vaporiser avant d'alimenter la réaction de synthèse, ce qui permet avantageusement de diminuer la consommation énergétique nécessaire.

Selon l'invention, les alcools (Aj) (F3) sont obtenus en pied de la colonne C1. Ils peuvent être séparés par simple distillation dans une colonne supplémentaire C3 pour obtenir le butanol pur en tête et les autres alcools (Aj) différents du butanol en pied.

Les différents alcools (Aj) peuvent ensuite être séparés par des distillations successives pour obtenir ces différents alcools dans l'ordre de leurs points d'ébullition.

Selon un mode de réalisation, l'alcool (Ai) neuf, et notamment l'éthanol neuf, pur ou contenant de l'eau ainsi qu'éventuellement l'alcool (Ai) de recyclage, notamment l'éthanol de recyclage, s'il est liquide peuvent être vaporisés puis surchauffés jusqu'à la température de réaction avant d'entrer dans un réacteur où a lieu l'oligomérisation (réacteur d'oligomérisation). Si l'alcool (Ai) de recyclage, notamment l'éthanol de recyclage, est sous forme vapeur, l'alcool (Ai) neuf, et notamment l'éthanol neuf, peut être vaporisé puis surchauffé jusqu'à la température de réaction avant d'entrer dans le réacteur d'oligomérisation.

Le procédé selon l'invention permet avantageusement la formation d'alcools souhaités en une seule étape, au contraire de la voie classique utilisant des hydroxyapatites non dopées, et comprenant une réaction de dimérisation suivie d'une hydrogénation telle que décrite dans la demande EP2206763. Le procédé selon l'invention permet l'utilisation d'un seul catalyseur et d'un seul réacteur. Il en résulte que le procédé selon l'invention permet avantageusement un gain de place dédiée aux équipements, ainsi qu'un gain de temps et de facilité conséquent.

Le procédé selon l'invention permet avantageusement de travailler à beaucoup plus basse température que dans une dimérisation classique réalisée avec des hydroxyapatites non dopées, soit à 195°C environ au lieu de 400°C environ. Le gain énergétique pour un procédé industriel est conséquent. Ceci permet également de limiter les réactions parasites, qui diminuent les rendements, pouvant se produire en phase gaz à 400°C. Ainsi, le procédé selon l'invention permet avantageusement d'éviter, par exemple, la formation d'aromatiques comme le xylène ou le benzène qui se forment en phase gaz à des températures de 400°C. Or, ces produits sont difficilement séparables de l'éthanol et du butanol. Eviter leurs formations facilite les séparations post-réaction ce qui est un avantage d'un point de vue industriel.

De plus, le procédé selon l'invention permet avantageusement une meilleure sélectivité. En effet, le dopage par des métaux permet une diminution du nombre d'espèces présentes notamment les espèces intermédiaires de type alcoologènes, comme les alcools crotyliques (*cis* et *trans*), le butanal, le butèn-1-ol, l'hexanal, les crotonaldéhydes (*cis* et *trans*) qui se retrouvent en utilisant des hydroxyapatites non dopées à 400°C. Par ailleurs, le procédé selon l'invention est intéressant car il permet de stabiliser le mélange dans le temps, dû à l'absence de ces espèces aldéhydiques.

Ainsi, le procédé selon l'invention permet de simplifier la distillation du brut réactionnel, puisque le nombre de produits à séparer est inférieur à celui d'un cas sans dopage. En effet, la réaction principale sans dopage génère des composants à point

d'ébullition proches du butanol, tels que le 2-butène-1-ol ou le 3-butène-1-ol, ou présentant des azéotropes avec le butanol ou entre eux, rendant la séparation difficile, voire impossible.

5 Par ailleurs, le procédé selon l'invention permettant de s'affranchir d'espèces intermédiaires non désirables, permet avantageusement d'augmenter les sélectivités et les rendements en alcools valorisables, et notamment en butanol. Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'améliorer l'efficacité et la sélectivité globale du procédé.

Les exemples suivants illustrent l'invention, sans toutefois la limiter.

10

### **Exemples**

#### Exemple 1 : Synthèse d'un catalyseur HAP dopé avec 7,5% (en poids) de nickel

15 Une solution de nickel a été préparée avec l'ajout de 44,8g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans une fiole jaugée, puis en complétant le volume jusqu'à 50 ml avec de l'eau déminéralisée. 9 ml de cette solution ont ensuite été ajoutés lentement, à l'aide d'une seringue, à 20 g d'hydroxyapatite (de ratio  $\text{Ca}/\text{P}=1,67$ ) (fournisseur : Sangi), dans un ballon agité. L'agitation a été maintenue pendant 30 minutes. Le solide a ensuite été séché dans un four à moufle à 120°C pendant 2h, puis le solide a été calciné à 450°C pendant 2h sous  
20 air, et enfin le solide a été laissé revenir à température ambiante. Le catalyseur ainsi obtenu contient 7,5% en poids de nickel.

#### Exemple 2 : Synthèse d'un catalyseur HAP dopé avec 1% (en poids) de nickel :

25 Une solution de nickel a été préparée avec l'ajout de 5,55g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans une fiole jaugée, puis en complétant le volume jusqu'à 50 ml avec de l'eau déminéralisée. 9 ml de cette solution ont ensuite été ajoutés lentement, à l'aide d'une seringue, à 20 g d'hydroxyapatite (de ratio  $\text{Ca}/\text{P}=1,67$ ) (fournisseur : Sangi), dans un ballon agité. L'agitation a été maintenue pendant 30 minutes. Le solide a ensuite été séché dans un four à moufle à 120°C pendant 2h, puis le solide a été calciné à 450°C pendant 2h sous  
30 air, et enfin il a été laissé revenir à température ambiante. Le catalyseur ainsi obtenu contient 1% en poids de nickel.

#### Exemple 3 : Réaction réalisée à 195 °C avec une HAP dopé avec 7,5% en poids de nickel

35 6g de catalyseur issus de l'exemple 1 ont été placés dans un réacteur (en verre de diamètre 22mm et 20 cm de hauteur) entre 7,5 ml (en dessous) et 17 ml (au dessus) de poudre de verre (300-600µm). Un courant d'azote et d'hydrogène a ensuite été mis en

circulation dans le réacteur à température ambiante pendant 30 minutes. Le réacteur a ensuite été chauffé à 400°C pendant 2h, puis le réacteur a ensuite été placé à 195°C. Seul un débit d'hydrogène de 350ml/min a été laissé. La réaction a été réalisée sous pression atmosphérique ( $P = 1$  bar). De l'éthanol 95% (eau qsp 100) a ensuite été coulé, à l'aide d'un pousse seringue, dans le réacteur à 195°C à un débit de 13,5 ml/h, correspondant à un ratio molaire hydrogène/éthanol de 4. Une phase liquide a été récupérée en sortie de réacteur par refroidissement du ballon de collecte à l'aide de carboglace. Le mélange obtenu a été injecté dans une chromatographie en phase gazeuse (GC Agilent HP6890N, colonne HP-innowax (PEG) 30mx0,25mmx0,25µm, détecteur FID, étalon interne cyclohexanol) pour analyse.

La conversion en éthanol est 11,2% et les pourcentages poids des différents produits sont comme suit :

Butanol : 3,82% (42,6% de selectivité)  
 Acétaldéhyde : 0,48%  
 Buten-1-ol : 0%  
 Alcool crotylique : 0%  
 Ether diéthylique : 0%  
 Butadiène : 0%  
 Butanal : 0%  
 Ethyl-butanol : 0,21%  
 Hexanol : 0,46%  
 Hexanal : 0%  
 Ethyl-Hexanol : 0,1%  
 Octanol : 0,08%  
 Xylène : 0%

Ainsi, un rendement en butanol de 4,8% et une productivité de 0,065g de butanol par heure et par g de catalyseur ont été obtenus. Ainsi, il a été observé que les espèces formées dans ces conditions sont uniquement des alcools.

Exemple 4 (exemple comparatif) : Réaction réalisée à 195°C avec une HAP non dopée

*Cet exemple correspond à des quantités identiques à l'exemple 3, mais avec un catalyseur non dopé.*

6g de catalyseur hydroxyapatite avec un ratio Ca/P de 1,67 (fournisseur : Sangi) ont été placés dans un réacteur (en verre de diamètre 22mm et 20 cm de hauteur) entre 7,5 ml

(en dessous) et 17 ml (au dessus) de poudre de verre (300-600 $\mu$ m). Un courant d'azote et d'hydrogène a ensuite été mis en circulation dans le réacteur à température ambiante pendant 30 minutes. Le réacteur a ensuite été chauffé à 400 °C pendant 2h, puis le réacteur a ensuite été placé à 195 °C. Seul un débit d'hydrogène de 350ml/min a été  
5 laissé. La réaction a été réalisée sous pression atmosphérique (P = 1 bar). De l'éthanol 95% (eau qsp 100) a ensuite été coulé, à l'aide d'un pousse seringue, dans le réacteur à 195 °C à un débit de 13,5 ml/h, correspondant à un ratio molaire hydrogène/éthanol de 4. Une phase liquide a été récupérée en sortie de réacteur par refroidissement du ballon de collecte à l'aide de carboglace. Le mélange obtenu a été injecté dans une  
10 chromatographie en phase gazeuse (GC Agilent HP6890N, colonne HP-innowax (PEG) 30mx0,25mmx0,25 $\mu$ m, détecteur FID, étalon interne cyclohexanol) pour analyse.

Il a été observé que l'éthanol n'a pas été converti et qu'aucune trace de butanol ni d'autres alcools n'a été détectée.

15

Exemple 5 : Réaction réalisée à 195 °C avec une HAP dopé avec 1% en poids de nickel  
6g de catalyseur issus de l'exemple 2 ont été placés dans un réacteur (en verre de diamètre 22mm et 20 cm de hauteur) entre 7,5 ml (en dessous) et 17 ml (au dessus) de poudre de verre (300-600 $\mu$ m). Un courant d'azote et d'hydrogène a été mis en circulation  
20 dans le réacteur à température ambiante pendant 30 minutes. Le réacteur a ensuite été chauffé à 400 °C pendant 2h, puis placé à 195 °C. Seul un débit d'hydrogène de 350ml/min a été laissé. La réaction a été réalisée sous pression atmosphérique (P = 1 bar). De l'éthanol 95% (eau qsp 100) a ensuite été coulé, à l'aide d'un pousse seringue, dans le réacteur à 195 °C, à un débit de 13,5 ml/h, correspondant à un ratio molaire  
25 hydrogène/éthanol de 4. Une phase liquide a été récupérée en sortie de réacteur par refroidissement du ballon de collecte à l'aide de carboglace. Le mélange obtenu a été injecté dans une chromatographie en phase gazeuse (GC Agilent HP6890N, colonne HP-innowax (PEG) 30mx0,25mmx0,25 $\mu$ m, détecteur FID, étalon interne cyclohexanol) pour analyse.

30

La conversion en éthanol est 9,4% et les pourcentages poids des différents produits sont comme suit :

Butanol : 4,21% (56,2% de sélectivité)

Acétaldéhyde : 0,31%

35 Buten-1-ol : 0%

Alcool crotylique : 0%

Ether diéthylique : 0%

Butadiène : 0%

Butanal : 0%

Ethyl-butanol : 0,29%

5 Hexanol : 1%

Hexanal : 0%

Ethyl-Hexanol : 0,12%

Octanol : 0,165%

Xylène : 0%

10

Un rendement en butanol de 5,3% et une productivité de 0,073g de butanol par heure et par g de catalyseur ont été obtenus. Ainsi, il a été observé que les espèces formées dans ces conditions sont quasi-uniquement des alcools. La sélectivité en alcool a été améliorée en utilisant un dopage plus faible en nickel. Une sélectivité en alcools de 75% a été

15

Exemple 6 (exemple comparatif) : Réaction réalisée à 250 °C avec une hydroxyapatite dopée avec 1% en poids de nickel

20

*Cet exemple correspond à des quantités identiques à celles de l'exemple 5, mais avec une température de 250 °C.*

25

6g de catalyseur issus de l'exemple 2 ont été placés dans un réacteur (en verre de diamètre 22mm et 20 cm de hauteur) entre 7,5 ml (en dessous) et 17 ml (au dessus) de poudre de verre (300-600µm). Un courant d'azote et d'hydrogène a été mis en circulation dans le réacteur à température ambiante pendant 30 minutes. Le réacteur a ensuite été chauffé à 400 °C pendant 2h, puis placé à 250 °C. Seul un débit d'hydrogène de 350ml/min a été laissé. La réaction a été réalisée sous pression atmosphérique (P = 1 bar). De l'éthanol 95% (eau qsp 100) a ensuite été coulé, à l'aide d'un pousse seringue, dans le réacteur à 250 °C à un débit de 13,5 ml/h, correspondant à un ratio molaire hydrogène/éthanol de 4. Une phase liquide a été récupérée en sortie de réacteur par refroidissement du ballon de collecte à l'aide de carboglace. Le mélange obtenu a été injecté dans une chromatographie en phase gazeuse (GC Agilent HP6890N, colonne HP-innowax (PEG) 30mx0,25mmx0,25µm, détecteur FID, étalon interne cyclohexanol) pour analyse.

30

35

La conversion en éthanol est 57,7% et les pourcentages poids des différents produits sont comme suit :

Butanol : 0%

Acétaldéhyde : 2,9%

Acétal : 6%

Buten-1-ol : 0%

5 Alcool crotylique : 0%

Ether diéthylique : 0%

Butadiène : 0,15%

Butanal : 0%

Ethyl-butanol : 0,68%

10 Hexanol : 1,23%

Hexanal : 0,3%

Ethyl-Hexanol : 0,27%

Octanol : 0,27%

Xylène : 0%

15

Ainsi, à l'issue de la réaction, un rendement en butanol de 0% a été obtenu. Par conséquent, la réaction ne fonctionne pas à une température aussi élevée que 250 °C.

Exemple 7 (exemple comparatif) : réaction réalisée à 400 °C, avec une hydroxyapatite non dopée

20

6g de catalyseur hydroxyapatite avec un ratio Ca/P de 1,67 (fournisseur : Sangi) ont été placés dans un réacteur (en verre de diamètre 22mm et 20 cm de hauteur) entre 7,5 ml (en dessous) et 17 ml (au dessus) de poudre de verre (300-600µm). Le réacteur a été placé à 400 °C, puis de l'éthanol 95% (en poids) a ensuite été coulé en phase gaz à un débit de 28,2 ml/h avec un débit d'hydrogène de 288 ml/min. La réaction a été réalisée sous pression atmosphérique (P = 1 bar). Une phase liquide a été récupérée en sortie de réacteur par refroidissement du ballon de collecte à l'aide de carboglace. Le mélange obtenu a été injecté dans une chromatographie en phase gazeuse pour analyse.

25

30 La conversion en éthanol est 28,7% et les pourcentages poids des différents produits sont comme suit :

Butanol : 7,1%

Alcools crotyliques : 0,7%

Buten-1-ol: 0,2%

35 Acétaldéhyde : 0,2%

Acétal : 0,05%

	Ether diéthylique : 0,05%
	Ethyl-butyl-ether : 0,02%
	Butadiène : 0,6%
	Butanal : 0,2%
5	Hexanol : 0,7%
	Ethyl-butanol : 0,6%
	Hexanal : 0,05%
	Ethyl-Hexanol : 0,2%
	Octanol: 0 ,1%
10	Decanol : 0,02%
	Xylène : 0,06%
	Ethylène : 0,1%
	Butène : 0,02%
	Héxène : 0,01%
15	Héxadiène : 0,2%
	Benzène : 0,1%

Lorsque la réaction est réalisée à 400 °C avec une hydroxyapatite non dopée en présence d'hydrogène, la gamme de produit obtenue est très large et contient des espèces types alcènes et aromatiques non désirables.

20

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un mélange (M) comprenant au moins un alcool (A<sub>j</sub>), ledit procédé comprenant une réaction d'oligomérisation en phase gaz d'au moins un alcool (A<sub>i</sub>), réalisée en présence d'hydrogène, et d'un catalyseur solide acido-basique, dopé par un ou plusieurs métaux, à une température supérieure ou égale à 50 °C et strictement inférieure à 200 °C.  
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de la réaction est comprise de 80 °C à 195 °C.  
10
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction d'oligomérisation est une dimérisation d'éthanol.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le mélange (M) comprend du butanol.  
15
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le mélange (M) comprend plusieurs alcools (A<sub>j</sub>) dont la chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, comprend m atomes de carbone, avec m représentant un nombre entier compris de 2 à 20.  
20
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur solide acido-basique avant dopage est choisi dans le groupe constitué:  
25
  - des phosphates d'alcalinoterreux notamment des phosphates de calcium tels que les phosphates tricalciques, les hydrogénophosphates ou les hydroxyapatites ;
  - des hydrotalcites;
  - 30 - des zéolithes ; et
  - des mélanges d'oxydes métalliques.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le catalyseur solide acido-basique avant dopage est choisi parmi les hydroxyapatites de calcium.  
35

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le ratio molaire  $(Ca+M)/P$  de l'hydroxyapatite de calcium est compris de 1,5 à 2, M étant un métal, un oxyde de métal ou un mélange de l'un d'entre eux.
- 5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le catalyseur acido-basique solide est dopé par un ou plusieurs métaux de transition.
- 10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les métaux de transition sont choisis parmi les métaux Ni, Co, Cu, Pd, Pt, Rh et Ru.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le catalyseur acido-basique solide dopé est immobilisé, dans un réacteur, sous forme de grains, d'extrudés ou supporté sur mousse métallique.
- 15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la réaction est réalisée dans un réacteur à lit fixe tubulaire ou multitubulaire, fonctionnant en mode isotherme ou adiabatique.
- 20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la réaction est réalisée à une pression comprise de 0,1 à 20 bar absolu.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le débit d'alcool(s) (Ai) de la réaction est compris de 1 à 8 g d'alcool(s) (Ai),  
25 par heure et par gramme de catalyseur acido-basique solide dopé.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le ratio molaire entre l'hydrogène et l'(les) alcool(s) (Ai) est compris de 0,5 à 10.
- 30 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, comprenant une étape de condensation à l'issue de la réaction d'oligomérisation, afin d'obtenir le mélange (M).
- 35 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel le mélange (M) est soumis à des étapes successives de distillation pour séparer

20

les alcools ( $A_j$ ) du mélange ( $M$ ), ainsi que des étapes de recyclage d'alcool(s) ( $A_i$ ).



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 760250  
FR 1162083

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2007/255079 A1 (TSUCHIDA TAKASHI [JP] ET AL) 1 novembre 2007 (2007-11-01) * alinéas [0009], [0013], [0024], [0031] - [0033], [0035], [0036], [0039] - [0040] * -----	1-17	C07C29/32 B01J27/18
X	US 2010/298613 A1 (TANAKA YOSHIYUKI [JP] ET AL) 25 novembre 2010 (2010-11-25) * alinéas [0010], [0012], [0016], [0018], [0040]; exemple 1; tableau 1 * -----	1-6,9-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 mai 2012		Lacombe, Céline	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1162083 FA 760250**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-05-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007255079 A1	01-11-2007	AU 2005310507 A1	08-06-2006
		BR PI0515805 A	05-08-2008
		CA 2589125 A1	08-06-2006
		CN 101065345 A	31-10-2007
		EP 1829851 A1	05-09-2007
		KR 20070085516 A	27-08-2007
		KR 20090009330 A	22-01-2009
		US 2007255079 A1	01-11-2007
		WO 2006059729 A1	08-06-2006
-----			
US 2010298613 A1	25-11-2010	CN 101855189 A	06-10-2010
		EP 2221289 A1	25-08-2010
		JP 2009167183 A	30-07-2009
		US 2010298613 A1	25-11-2010
		WO 2009081727 A1	02-07-2009
-----			